

ВТОРАЯ ПРЕМИЯ

К ПРОБЛЕМЕ СНИЖЕНИЯ ОБЪЁМОВ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ АФФИНАЖЕ СЕРЕБРА

Полыгалов С. Э.¹, Шадрина Е. А.², Лобанов В. Г.³

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

¹ sergey.polygalov@urfu.ru, ² shadrina.ekat@yandex.ru, ³ lobanov-vl@yandex.ru

Ключевые слова: серебро, азотная кислота, пероксид водорода, растворение, оксиды азота, экологическая чистота.

Аннотация. Работа посвящена исследованию возможностей минимизации выделения оксидов азота при растворении серебра в азотнокислых растворах при рафинировании сплава золота и серебра. С использованием вращающегося диска определена максимальная концентрация азотной кислоты, при которой окислительный потенциал системы недостаточен для окисления серебра. Установлено, что при температуре 363 К и концентрации $\text{HNO}_3 = 50 \text{ г/дм}^3$ скорость растворения серебра не превышает $0.00022 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(\text{см}^2 \text{ с})}$ и такие условия могут быть рассмотрены как фоновые для экологически чистого процесса. Для инициирования растворения в качестве альтернативного окислителя использовали пероксид водорода.

В качестве критерия рационального использования окислителя и экологической чистоты процесса оценивали избыточное давление над раствором.

Изучены влияние начального и текущего состава раствора, температуры, условий подачи окислителя в реактор на кинетику целевого процесса. Показано, что при скорости растворения серебра $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(\text{см}^2 \text{ с})}$ выделение оксидов азота не наблюдалось.

TO THE PROBLEM OF REDUCING THE AMOUNT OF HARMFUL EMISSIONS WHEN REFINING SILVER

Polygalov S. E.¹, Shadrina E. A.², Lobanov V. G.³

Ural federal university Ekaterinburg, Russia

¹ sergey.polygalov@urfu.ru, ² shadrina.ekat@yandex.ru, ³ lobanov-vl@yandex.ru

Abstract. The work is devoted to the study of the possibilities of minimizing the release of nitrogen oxides during the dissolution of silver in nitric acid solutions during refining of the gold and silver alloy. Using a rotating disk, the maximum concentration of nitric acid is determined, at which the oxidation potential of the system is insufficient for the oxidation of silver. It has been established that at a temperature of 363 K and a concentration of $\text{HNO}_3 = 50 \text{ g/dm}^3$, the dissolution rate of silver does not exceed $0,00022 \cdot 10^{-5} \text{ mol/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ and such conditions can be considered as background for an environmentally friendly process. To initiate dissolution, hydrogen peroxide was used as an alternative oxidizing agent.

As a criterion for the rational use of the oxidant and the ecological purity of the process, the excess pressure over the solution was evaluated.

The influence of the initial and current composition of the solution, temperature, and conditions of oxidant supply to the reactor on the kinetics of the target process was studied. It is shown that at a silver dissolution rate of $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/(cm}^2 \cdot \text{s)}$, no release of nitrogen oxides was observed.

Keywords: silver, nitric acid, hydrogen peroxide, dissolution, nitrogen oxides, ecological purity.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе широко представлены способы переработки серебрясодержащего сырья.

Известны варианты выщелачивания серебра из минерального сырья смесями жидкой неокисляющей кислоты с газообразным окислителем [1].

На практике чаще всего растворение серебрясодержащих сплавов проводят в азотнокислых растворах [2-6]. Данный процесс обладает существенным недостатком, связанным с образованием экологически вредных и трудно улавливаемых оксидов азота (NO и NO_2).

Известна технологическая концепция, основанная на растворении исходного серебрясодержащего сплава в растворах азотной кислоты и аммиачной селитры. Указанный состав растворителя способствует минимизации выделения оксидов азота. Из очищенных от примесей растворов серебро осаждают методом электроэкстракции [7]. Данная технология реализована для аффинажа сплава серебряно-золотого на АО «Уралэлектромедь». На практике отмечается неизбежность выделения токсичных газов в заметных объемах и существенный переход в раствор платины и палладия. Целью данной работы являлось исследование возможности полного предотвращения выделения оксидов азота в атмосферу.

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

На кинетику растворения серебра в HNO_3 влияют состав раствора и температура. Процесс чаще всего протекает в кинетическом режиме. Существенное влияние на процесс оказывает содержание примесей.

Образование оксидов азота исследователи связывают с повышенным расходом азотной кислоты [8-12]. Минимизация выделения оксидов азота при растворении серебра в HNO_3 возможна при введении дополнительных окислителей потенциал, которых достаточен для окисления серебра. В числе таких окислителей рассматривают хлор, перманганат калия, пероксиды металлов и водорода, кислород, озон и др. [13-15].

В кислых растворах H_2O_2 разлагается, полученный при разложении кислород также способствует образованию оксида серебра, который хорошо растворяется в азотной кислоте без выделения оксидов азота [16].



Важнейшую роль играет дозировка пероксида; при чрезмерной подаче образуется молекулярный кислород, который непродуктивно выделяется из системы [17].

Кислород характеризуется, как достаточный для окисления серебра окислитель. Однако из-за малой растворимости в азотной кислоте его участие в растворении серебра минимально. При повышении растворимости кислорода, например в автоклавах, значимость этого окислителя возрастает, что может в итоге способствовать снижению выделения оксидов азота.

Озон, являясь весьма сильным окислителем, способствует растворению серебра, но в гидрометаллургических системах интенсивно разлагается с выделением кислорода, особенно при нагревании.

В целом термодинамические показатели растворения серебра в азотной кислоте показывают, что использование дополнительных окислителей может создать условия для минимизации выделения оксидов азота, а в идеале исключить эту негативную особенность изучаемой системы. С теоретической точки зрения предпочтительным окислителем является пероксид водорода. Данный окислитель сочетает удобство в использовании и обеспечивает весьма

высокие термодинамические перспективы. Вместе с тем использование газообразного кислорода из баллонов технологически проще.

Конкретной задачей данного исследования являлось изучение влияния пероксида водорода или газообразного кислорода на кинетику растворения серебра в азотнокислых растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В первой серии опытов исследовали скорость растворения серебра при разных температурах с использованием установки вращающегося диска при варьировании состава раствора.

Перечищенное в лабораторных условиях серебро в форме дискового образца с эффективной площадью $0,38 \text{ см}^2$ растворяли в открытом химическом стакане объемом 200 см^3 , объем раствора при этом составлял 50 см^3 ; скорость вращения диска 100 об/мин .

Намечаемая технологическая концепция предусматривает функцию азотной кислоты, как источника нитрат - иона для перевода серебра в раствор, и использование пероксида водорода в качестве окислителя серебра. В связи с этим представляло интерес определить максимальное значение концентрации азотной кислоты, при которой серебро еще не окисляется без добавления пероксида водорода. При этом вполне допустимо, что введение пероксида может как повысить, так и снизить окислительную способность азотной кислоты по отношению к серебру. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации HNO_3 при температуре 363 К в течение 60 минут представлена на рисунке 1.

Численное значение скорости растворения при концентрации HNO_3 50 г/дм^3 – $2,2 \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \cdot 10^{-9}$. Столь малой для практики аффинажа интенсивностью процесса можно пренебречь, поэтому данные условия приняты в качестве фоновых для продолжения исследований при использовании альтернативных окислителей – пероксида водорода или газообразного кислорода.

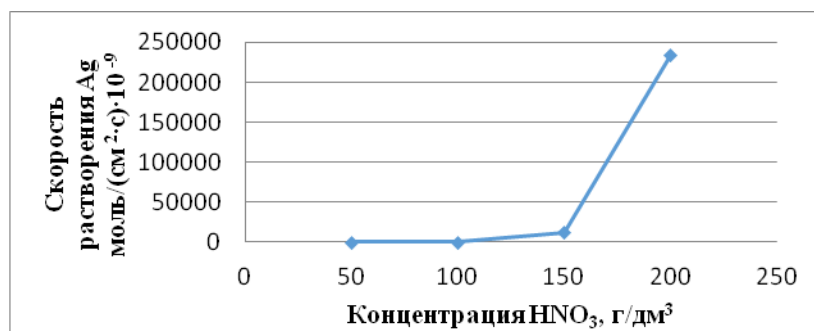
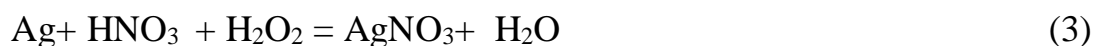


Рисунок 1 – Зависимость скорости растворения Ag от концентрации HNO₃

При рассмотрении химизма возможных в изучаемой системе реакций наиболее реальными следует рассматривать следующие:



Косвенным показателем реализации процесса по предлагаемому варианту (реакция 3) является отсутствие газовыделения. Именно по этой причине скорость вращения диска была умеренной, что позволяло по ходу опытов наблюдать за образованием пузырьков на поверхности серебра.

Изменение кинетики растворения серебра во времени в растворе, содержащем 15 г/дм³ H₂O₂, при температуре 363 К и концентрации HNO₃ 50 г/дм³ приведено на рисунке 2.

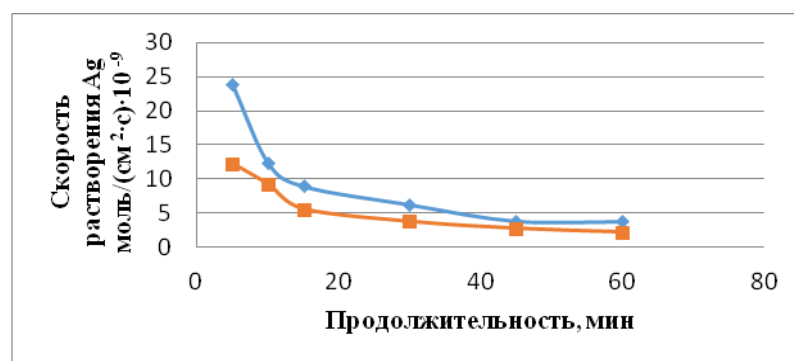


Рисунок 2 – Зависимость скорости растворения Ag от состава раствора:
 ■ - при отсутствии H₂O₂; ♦ - в присутствии H₂O₂ 15 г/дм³;

Полученные данные позволили скорректировать методику проведения опытов — уменьшить продолжительность до 15 минут. Это связано с расходом пероксида водорода.

В открытом реакторе непродуктивное разложение пероксида происходило с высокой скоростью. Решение проблемы видится в герметизации реактора и проведении процесса в изохорном режиме или непрерывной добавке пероксида по ходу использования.

Далее провели сравнение скоростей растворения, достигаемых при использовании пероксида водорода и, в отдельной системе, газообразного кислорода с технологическими показателями аффинажного отделения химико-металлургического цеха Уралэлектромедь. Во всех опытах аппаратурно обеспечено избыточное давление над растворителем 0,02 МПа; растворение проводили на фоне нитрата серебра (50 г/дм^3 по Ag^+). Скорость растворения оценивали измерением концентрации серебра в растворе по истечении 15 минут после начала опытов. Данные представлены на рисунке 3.

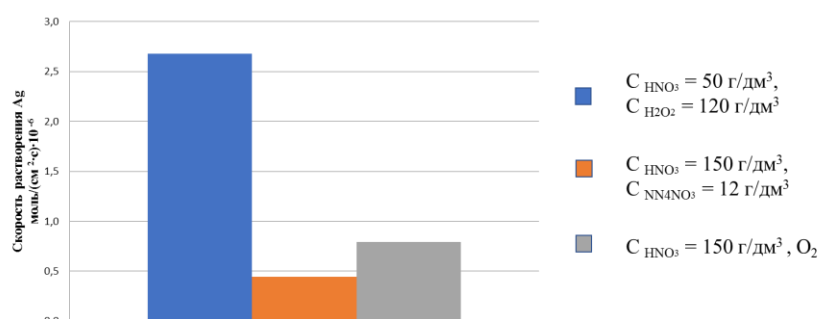


Рисунок 3 – Зависимость скорости растворения Ag от состава раствора: температура 363 К; продолжительность 15 минут; $P_{\text{изб}} = 0,02 \text{ МПа}$

Согласно полученным данным следует, что скорость растворения серебра при использовании пероксида водорода в сравнении с альтернативными окислителями существенно выше. Вместе с тем очевидны технологические затруднения использования этого окислителя, связанные прежде всего с его метастабильностью в изучаемой системе. В соответствии с литературными данными азотная кислота должна способствовать стабилизации пероксида водорода. Сравнительные опыты, проведенные в рамках данной работы, подтвердили эту особенность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Введение пероксида водорода (120 г/дм^3) в фоновый раствор азотной кислоты (50 г/дм^3) позволяет повысить скорость растворения серебра до $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. В указанных условиях выделение оксидов азота не наблюдается.

2. Важнейшими взаимосвязанными и метастабильными параметрами изучаемой системы являются переменный состав растворов: реагенты расходуются (кислота и пероксид), увеличивается содержание серебра и давление газов над раствором.
3. Избыток пероксида в реакционной системе сопровождается непродуктивным разложением данного реагента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. М.А.Меретуков, А.М.Орлов. Металлургия благородных металлов //Металлургия, М.: 1991. С.356-357
2. Киргинцев А.Н., Трушников Л.И., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. - Л.: Химия, 1972
3. И.Н.Масленицкий, Л.В.Чугаев и др. Металлургия благородных металлов, учебник, -М.: 1987 г
4. Способ получения серебра из его хлорида восстановлением газообразным водородом: пат. № 2265673 Рос. Федерация: МПК С 22 В 11/02 (2005.12)/ Воронин Ю.А., Ермилин В.Н., Литвинов Ю.В., Андреев С.Л., Погодин П.П.; патентообладатель Фед. гос. унитарное предприятие "Научное конструкторско-технологическое бюро "Феррит"- № 2004113687/02; заявл. 05.05.2004; опубл. 10.12.2005, Бюл №34.
5. Способ получения серебра из промпродуктов, содержащих хлорид серебра: пат. № 2185452 Рос. Федерация: МПК С 22 В 11/00 (2002.07)/ Мусин Е.Д., Карпухин А.И., Минеев Г.Г.; патентообладатель ОАО "Иргиредмет" - № 2000123428/02; заявл. 11.09.2000; опубл. 20.07.2002.
6. Способ аффинажа серебра: пат. № 2535266 Рос. Федерация: МПК С 22 В 11/00 (2014.12)/ Лобанов В. Г., Лебедь А. Б., Ашихин В.В., Мастюгин С.А., Королев А.А., Маковская О.Ю., Гимгин С.В., Русалев Р.Э; патентообладатель ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет Имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" - № 2013114511/02; заявл. 01.04.2013; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 34.
7. РЖ «Металлургия» - 1981, 6г 372, РФ 2100484 от 27.12.1997
8. Yanagisava Y., Nishimura H., Matsuki H, Osaka F. Personal exposure to nitrogen dioxide and it's effect in human health // 6 Congress mond.Jualite air. Paris.1605.1983. Adian Institute mining and metallurgy. NY. 1987. P. 106.
9. Борисова Л.Б., Бурханов А.И. Экспериментальное изучение токсичности окиси азота // Гиг. и санитар. № 4. 1985. С. 65-68.

10. The denitrification of the flue gas: pat. 54-37095 Japan. № 52-102677; filed 29.08.77; dewey 19.03.79. 5 p.
11. Halbtrockenes Rauch gasentschwefelungs verfahren mit End produkt CaSO_4 und gleichzeitiger NO_x -Abscheidung: pat. 3318407 Deutschland. № P33 18407.0; anmel. 20.05.83; offenleg. 22.11.84. 5 p.
12. Verfahren zur Verminderung des Stickstoffdioxid gehaltes von Gasgemischen: pat. 3326639 Deutschland. № P3326639.5; anmel. 23.07.83; offenleg. 31.01.85 – 6 p.
13. Термодинамика процесса химического растворения серебросодержащих отходов ювелирного производства. Сизяков В.М., Куколевский А.С., Беленький А.М. Цветные металлы. 2010. №1. С 49 – 51.
14. Куколевский А.С. Переработка отходов ювелирной промышленности, содержащих золото, серебро и палладий/ И.Б. Елькин// Записки горного института, Т. 169, 2006.
15. Sposob odzysku i rafinacji srebra ze zlomow: pat. 145399 Polska. № 250704; zglos. 03.12.84; oglosz. 17.06.86. 3 l.
16. Способ получения аффинированного серебра Пат. 2280086 Россия, МПК 7 С 22 В Т1/00. ОАО Горн.-металлург, компания Норил. никель. N2004130330/02; Заявл. 18.10.2004; Опубл. 20:07.2006
17. Sposob odzysku srebra ze zlomow srebronosnych: pat. 163664 Polska. № 289732; zglos. 02.04.91; oglosz. 05.10.92. 3 l.